

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-073475
(43)Date of publication of application : 15.03.1994

(51)Int.Cl. C22C 14/00
A61F 2/28
A61F 2/32
A61L 27/00

(21)Application number : 02-418132 (71)Applicant : SMITH & NEPHEW RICHARDS INC
(22)Date of filing : 21.12.1990 (72)Inventor : DAVIDSON JAMES A
PAUL KOVACS

(30)Priority
Priority number : 89 454181 Priority date : 21.12.1989 Priority country : US

(54) BIOCOMPATIBLE LOW MODULUS TITANIUM ALLOY SUITABLE FOR MEDICAL IMPLANT**(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain a implant for orthopedics which does not contain a harmful element by including a specified quantity of Nb or Nb/Zr in Ti.

CONSTITUTION: A prosthetic implant being biocompatible, a low modulus is constituted of an alloy which has a composition consisting of Ti, 10-20 wt.% Nb or about 35-50 wt.% Nb, Zr up to 20% (but an other element exists in an alloying component or the others than an impurity picked up in working and the trace quantity of an interstitial substance are removed). The implant preferably has an elastic modulus of about 60-90 GPa and is preferably provided with the coating of a porous bead or a wire of pure Ti or a Ti alloy. The coating propagates a bone in a porous structure after being implanted and the implant is stabilized in a bone structure of a patient.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.10.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted to registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-73475

(43)公開日 平成6年(1994)3月15日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 14/00	Z			
A 6 1 F 2/28		9361-4C		
2/32		9361-4C		
A 6 1 L 27/00	L	7167-4C		

審査請求 未請求 請求項の数20(全 12 頁)

(21)出願番号 特願平2-418132

(22)出願日 平成2年(1990)12月21日

(31)優先権主張番号 4 5 4 1 8 1

(32)優先日 1989年12月21日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 591023491

スミス アンド ネフュー リチャーズ
インコーポレーテッド

SMITH & NEPHEW RICH
ARDS INCORPORATED

アメリカ合衆国、テネシー 38116、メン
フィス、ブルクス ロード 1450

(72)発明者 ジェームズ エー。デビッドソン

米国、テネシー 38138、ジャーマンタウ
ン、ウィンディ オークス ドライブ
2573

(74)代理人 弁理士 野河 信太郎

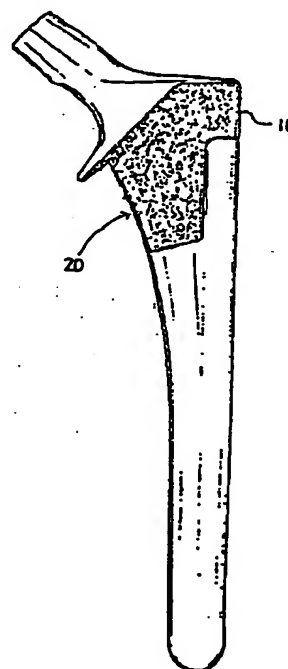
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 医療移植体用の生体適合性低モジュラスチタン合金

(57)【要約】 (修正有)

【目的】一般に使用されている金属合金と異なり骨の弾性率に近い、比較的低い弾性率を有し、生体適合性の観点から短期もしくは長期の潜在的副作用を有するということが分かっているかまたは示唆されているいずれの元素も含有していない、医料用はてつ移植体用材料として使用するのに適切な高強度で生体適合性の合金。

【構成】チタンと、約10～20重量%または約35～50重量%のニオブと20重量%までのジルコニウムを含有し、整形外科用移植体を製造するのに有用な低弾性率の生体適合性チタン合金。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の合金化成分：

a) チタン；

b) 10～20重量%のニオブまたは約35～約50重量%のニオブ；および

c) 20重量%までのジルコニウム；（但しその外の元素は、合金化成分中に存在するかまたは加工中にひろいあげられる不純物と間隙物質の痕跡量以外は除外する）を有する合金からなる低モジュラスの生体適合性はてつ移植体。

【請求項2】 合金化成分が、約84重量%のチタンおよび約16重量%のニオブである請求項1記載の移植体。

【請求項3】 合金化成分が、74重量%のチタン、13重量%のニオブ、13重量%のジルコニウムである請求項1または2記載の移植体。

【請求項4】 合金が全体の20重量%を超えない量のジルコニウムおよび／またはタンタルからなる請求項1～3のいずれか1つに記載の移植体。

【請求項5】 移植体が、約60～約90GPaの弾性率を有する請求項1～4のいずれか1つに記載の移植体。

【請求項6】 はてつ器具が、チタン、ニオブおよびジルコニウムおよび／またはタンタルからなる群から選択される元素の酸化物、窒化物もしくは炭化物からなる、少なくとも1部分の内面もしくは外面のコーティングもしくは処理物質を有する請求項1～5のいずれか1つに記載の移植体。

【請求項7】 はてつ器具が、無定形のダイヤモンド様炭素材料の少なくとも一部分の外面コーティングを有する請求項1～6のいずれか1つに記載の移植体。

【請求項8】 a) チタンと、10～20重量%もしくは35～50重量%のニオブと、20重量%までのジルコニウムおよび／またはタンタルと、からなる合金を選択し；

b) その合金で移植体を成形し；および

c) その移植体をエージング硬化させる；ことからなるはてつ移植体の製造方法。

【請求項9】 合金を熱間圧延もしくは鍛造し、移植体を成形し、次いでエージングを行う工程からなる請求項8記載の方法。

【請求項10】 エージングの前にβ変態温度以下の温度で冷間加工することからなる請求項8記載の方法。

【請求項11】 エージング硬化の工程が、合金をβ変態温度以上に約20分間加熱し、室温に急速に冷却する工程からなる請求項8または9に記載の方法。

【請求項12】 さらに、強度と延性を最適化する期間、300～600℃で合金をエージング硬化させる工程からなる請求項8～11のいずれか1つに記載の方法。

【請求項13】 はてつ器具の少なくとも一部分をビードもしくはワイヤメッシュの多孔性コーティングでコートし、組織を中に増殖させる多孔性コーティングを形成させる工程からなる請求項8～12のいずれか1つに記載の方法。

【請求項14】 さらに、はてつ器具の少なくとも一部の上に固体の外側コーティングを形成させることからなる請求項8～13のいずれか1つに記載の方法。

【請求項15】 特に合金化成分のチタン、ニオブ、ジルコニウムおよび／またはタンタルからなり、ニオブが10～20重量%または35～50重量%で存在し、ジルコニウムおよび／またはタンタルが約20重量%までの量で存在し、その外の元素は、合金化成分中に存在しているかまたは加工中にひろいあげられる不純物と間隙物質の痕跡量以外は除かれる、はてつ移植体用に有用な低モジュラスの生体適合性合金。

【請求項16】 弾性率が約60～約90GPaである請求項15記載の合金。

【請求項17】 特に、74重量%のチタン、13重量%のニオブ、13重量%のジルコニウムからなる請求項15または16記載の合金。

【請求項18】 特に、約84重量%のチタンおよび約16重量%のニオブからなる請求項15もしくは16に記載の合金。

【請求項19】 約1.2重量%のタンタルを含有する請求項15または16に記載の合金。

【請求項20】 酸化物拡散法によって、100μmまでの深さまで硬化した内層面を有する請求項15～18のいずれか1つに記載の合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、医療用はてつ移植体用の材料として用いるのに適切な高強度で生体適合性の合金、例えば一般に用いられる合金と異なり骨の弾性率に近い比較的低い弾性率を有し、また短期もしくは短期の潜在的副作用があることを示されているかまたは示唆されているどんな元素も含有していない特にチタン合金に関する。

【0002】

【従来の技術と解決すべき課題】股関節もしくは骨のはてつ器具のような医療用耐力移植体に用いられる最も普通の材料は、金属合金、セラミックス、および生体適合性の重合体と各種の強化材料との複合体である。

【0003】重合体は一般に、眼内レンズ、顔面骨の再整形などの非耐力用途のような移植体に用いられている。プラスチック材料を耐力用途に用いるためには、一般に、粒体、または炭素繊維のような高モジュラスの繊維質の材料で強化して、比較的大きな荷重に耐えることができる許容可能な強さを有する複合体が製造されている。複合体は現在多くの企業で検討中であるが、移植体

の材料としての複合体の有用性は、金属とセラミックスの移植体に比べて弾性率が比較的低いことにあり、その最適のデザインと特性は目下研究中である。

【0004】セラミックのほてつ器具は、優れた生体適合性、耐食性（不活性）および耐力用途向けの高い圧縮強さを与える。しかしセラミックほてつ器具は、一般に硬質（高弾性率）であり通常使用している間に加えられる負荷による応力下では曲がらないので、応力を周囲の骨に有効に転移させることができない。したがって、局部的に薄くなり（再吸収）骨の構造を弱くすることになる骨の脱カルシウムが起こる。

【0005】ステンレス鋼、“バイタリウム（Vitalium）”（コバルト合金）およびチタンのような金属と金属合金は使用され成功している。これらの材料は、必要な強度特性をもっているが、最適の移植体材料を形成するのに十分に弾性もしくは可撓性でない。また多くの合金は、アルミニウム、バナジウム、コバルト、ニッケル、モリブデンおよびクロムのような元素を含有し、これら元素は、研究の結果ヒトの患者に、いくらか長期の局所もしくは全身の副作用があるかもしれないと示唆されている。

【0006】ほてつ移植体に一般に用いられる金属合金の多くは、他の用途にも開発され、例えばTi-6Al-4Vは、航空機産業の合金に用いられている。その後これらの合金は、機械的強度を有し、許容しうるレベルの生体適合性をもっていることが分かったので、移植体の材料として使用するのに適切であると考えられた。しかしこれらの金属は一般に、骨よりもはるかに高い弾性率を有している。例えば316ステンレス鋼は弾性率が約200GPaであるが、一方キヤストヒート処理をされたCo-Cr-Mo合金は約240GPaである。これらの合金のうち、最低の弾性率を有する合金は、弾性率が約120GPaのTi-6Al-4Vである。

【0007】これらの金属の多くは、体液中である程度腐蝕するので、長期間にわたって有害になる可能性があるイオンを放出することが分かっている。体液に対する上記の腐蝕の影響は、化学プロセスと電気化学プロセスの両者が原因であり、ある種の通常用いられる金属合金が体内での腐蝕プロセスによってイオン化するとき生成する腐蝕生成物によるものであると現在考えられている。例えば、アルミニウム金属のイオンは、アルツハイマー症に関連があり、バナジウム、コバルト、モリブデン、ニッケルおよびクロムは有毒もしくは発癌性である疑いがある。腐蝕問題を克服するために、金属は生体適合性のプラスチック、セラミックもしくは酸化物でコートできることが提案されている。しかし、コーティングは、特に全関節の連結式支持面では摩耗してしまう傾向があり、金属基体からはがれたり分離して金属を体液に暴露しやすい。

【0008】一般に、移植体の金属合金を不動態化する

ことが、この産業の慣行である。しかし、不動態化は、薄くて無定形で付着が不十分な酸化物の保護膜しか生成せず、したがってその膜が、体内での腐蝕生成物の生成、すなわち、特に腐蝕が体内で起こっている場合に隣接した骨に対する相対的な作用をなくすのに、全く有効であるとは証明されていない。

【0009】チタン合金は、強度が高く弾性率が比較的低いこととあいまって生体適合性に優れ体内で腐蝕されにくいのでステンレス鋼より有利である。冷却すると、現在用いられているTi-6Al-4V合金は、約1000℃においてβ-構造からα-プラスβ-構造に変態する。この転移は、例えばモリブデン、ジルコニウム、ニオブ、バナジウム、タンタル、コバルト、クロム、鉄、マンガンおよびニッケルのような1つ以上の適切なβ-相安定剤を添加することによって低温側にシフトさせることかできる。

【0010】有害な金属をなくす合金の開発にはいくつかの努力がなされている。例えば、スタインマン（Steinmann）らの米国特許第4040129号は、第1成分としてチタンもしくはジルコニウムを含有し、第2成分として、ニッケル、タンタル、クロム、モリブデンもしくはアルミニウムの1つ以上を含有する合金が開示されているが、比較的低い弾性率を有することによる利点、または高温での焼結処理中（約1250℃）起こる特性の変化に関連する利点もしくは欠点については何も認識もしくは示唆をしていない。なお後者の焼結処理は、骨が増殖することが可能で、骨格構造に対して非接着性で圧入される器具を安定化する多孔質の金属コーティングを結合させるのに通常採用される方法である。またスタインマンは、極限引張強さは、最小引張伸度10%で約979MPa（142Ksi）より大きくなければならないことを示している。

【0011】米国特許第4040129号には、銅、コバルト、ニッケル、バナジウムおよびスズは、避けることができない不純物として含有することは別として除外しなければならないと開示されているが、潜在的な長期の副作用をもっていると考えられるクロム、モリブデンおよび/またはアルミニウムは、合金の全重量の20%を超えない限り合金中に存在することが許容されることを示している。

【0012】ワン（Wang）らの米国特許第4857269号は、高強度・低弾性率であるといわれるほてつ移植体用のチタン合金に関するものである。このチタン合金は、モリブデン、タンタル、ジルコニウムおよびニオブからなる群から選択される少なくとも1つの同形のβ安定剤を24重量%までと、鉄、マンガン、クロム、コバルトおよびニッケルからなる群から選択される少なくとも1つの共晶β安定剤を3重量%までとを含有し、さらに任意にアルミニウムとランタンからなる群から選択される金属α安定剤を3重量%を含有している。0。

0.5%までの炭素、0.3%までの酸素、0.02%までの窒素および0.02%までの共晶形成水素の付随不純物を含有している。約85 GPaの弾性率（例えばヤング率）を有することについてある種の考察があるが、低モジュラス（66.9～77.9 GPa）の最適例はすべて、潜在的に有毒な元素であるため生体適合性を最適化するのには望ましくないMoを11.5重量%含有している。

【0013】その外の現在使用されている金属合金は同様の欠点をもっている。例えば通常使用されているTi-6Al-4V合金は、適切な熱処理を行うことによって、ある程度の生体適合性が得られるが弾性率は約120 GPaであるこの弾性率はその外の現在使用している移植体の合金より低いので、周囲の骨に対する荷重の伝達に優れているが、このモジュラスはいぜんとして、所望値より著しく大きい。さらに、その合金は、アルミニウムとバナジウムを含有しており、充分な量が存在すると有毒で発癌性物質になる疑いがある。

【0014】市販されているTi-6Al-7Nb合金は、ニオブを代わりに用いてバナジウムの潜在的な副作用を計画的に回避するプロトスル100（PROTOSUL100）（Sulzer Bros. Ltd）である。しかし、この合金はやはりアルミニウムを含有し、熱処理した状態で弾性率が約110 GPa（ 15.9×10^8 psi）で、引張強さは約1060 MPaである。

【0015】整形外科はてつ器具が、若年者に移植され、長期間人体内に保持される場合、必要な強さと可撓性の必要条件を有し、その人体に長期間の有害な効果をもっている疑いがある元素を含有していない移植材料が要求される。

【0016】

【課題を解決するための手段】この発明は、強度が比較的高く弾性率が著しく低いという特徴を有し、潜在的に有毒な元素を含有しない、整形外科用移植体を製造するのに有用な合金と、かような合金製の移植体を提供するものである。

【0017】この発明によれば、下記合金化成分：

- a) チタン；
- b) 10～20重量%のニオブもしくは約35～約50重量%のニオブ；および
- c) 20重量%までのジルコニウム

（但し、その他の元素は、合金化成分中に存在するかまたは加工中にひろいあげられる不純物もしくは間隙物質の痕跡量以外は除去される）

【0018】を有する合金からなる低モジュラスの生体適合性はてつ移植体が提供される。

【0019】さらにこの発明は、特に、

- a) チタン；10～20重量%もしくは35～50重量%のニオブ；および20重量%までのジルコニウムおよび

び/またはタンタルからなる合金を選択し、

b) 選択した合金から移植体を成形し、次いで

c) その移植体をエージング硬化させる

ことからなるはてつ移植体の製造法を提供するものである。

【0020】この発明の他の態様によれば、下記の合金化成分すなわちチタン、ニオブ、ジルコニウムおよび/またはタンタルで構成され、ニオブが10～20重量%もしくは35～50重量%の量で存在し、ジルコニウムおよび/またはタンタルが20重量%までの量で存在し、その他の元素は、合金化成分中に存在するかまたは加工中にひろいあげられる不純物もしくは間隙物質の痕跡量以外は除去されてなるはてつ移植体に有用な低モジュラスの生体適合性合金を提供するものである。

【0021】この発明の合金は、チタン-ニオブの合金であり、任意に20重量%までのジルコニウムおよび/またはタンタルを含有している。その他の元素は計画的には添加されないが、合金を製造するの使用される金属中に避けられない不純物として存在していた程度の痕跡量で存在していてもよい。タンタルのようなその外の非毒性の充填材は、β相を安定化するのに使用することができるが、低モジュラスに影響せず例えばモジュラスを約85 GPaより小さく維持することができるので、使用することができる。チタン、ジルコニウム、およびニオブまたはタンタル以外の元素を除去すると、合金は長期間に組織もしくは他の全身もしくは局所の生物学的な副応答を誘発することが知られているか、またはその誘発をすると疑われている公知の毒物もしくは発癌物質もしくは元素を含有しない合金が得られる。

【0022】この発明の移植体を製造する場合、チタン合金は、β変態温度（β-transus）以上から迅速に冷却され、エージングされて適切な強度が得られる。このことは、通常、移植体を非硬化合金から成形した後に行われる。さらにかような合金は、高温で焼結して多孔性コーティングを結合させた後でも、弾性率が低く、例えば約62～75 GPaである。この弾性率は、繊維で強化された重合体の複合体の移植体の弾性率に匹敵して有利である。つまり、弾性率は、一般に60～70 GPaの範囲内にあり、長期間の生体内での負荷に適した強度を得るために約85 GPaほどの高い値であってもよいが、弾性率が約120 GPaのTi-6Al-4Vと比べて大きく改善されている。

【0023】ある用途では、合金表面をコートすることが望ましい場合がある。移植体はてつ器具の支持面に起こることがある潜在的微少腐蝕に対して保護するために、例えば、無定形のダイヤモンド様炭素のコーティング、二酸化ジルコニウムコーティング、窒化チタン、炭化物などのような耐摩耗性コーティングを移植体に形成させる場合である。

【0024】ビードもしくはワイヤメッシュのコーティ

ングのような多孔性コーティングを移植体に結合させてもよい。このようなコーティングは、移植体中に組織が増殖するための間隙空間を与えるのに有用なことが多く、移植体を骨格構造内で安定化させる。さらにこのような多孔性コーティングを施すには通常、比較的高温で焼結する必要があるけれども、移植体の材料としての合金の有用性に影響する合金の性質は、不利な影響をうけることはない。

【0025】この発明の合金で作製したはてつ器具は比較的高い強度を有するが、これらはてつ器具の有用性は耐力用途に限定されない。この発明の合金は耐食性かつ非毒性で弾性率が比較的小さいので、限定はないが、以下のような他種類の整形外科用移植体を作製するのに用いることができる。すなわち、股関節、ひざ関節、頰骨、歯の移植体、頭骨板、破損板、髄内ロッド、ステープル、ボンスクリューなどの移植体で、最適な強度を必ずしも必要としない移植体である。

【0026】この発明の移植体を製造するのに用いる合金は、商業的に純品の成分として、チタンとニオブおよび任意にジルコニウムおよび／またはタンタルを適切な比率で組合わせて製造することができる。例えば鋳造法、粉末冶金法などのようなチタン合金の製造法は、冶金法の技術分野の当業者には公知であるので、合金の製造は、以下に述べる材料、比率および方法を超える特別な熟練と技術を必要としない。

【0027】この発明の合金は、チタンを主成分として含有し、約13重量%のニオブを組み合わせて、合金の約85重量%を構成している。ジルコニウムを含有する好ましい合金は、少なくとも74%のTiを含有している（例えば74%Ti、13%のNbおよび13%のZr）。β相のチタンを安定化するために、ニオブをタンタルで置換してもよいが、ニオブは、ある特定の比率で存在している場合、合金の弾性率を低下させる効果を有するので好ましい成分である。その外の元素には、合金に計画的には添加されないが、合金の製造に用いられる商業的に純品のチタン、ジルコニウム、ニオブもしくはタンタル中の不純物および溶融工程（合金化工程）で生じるような汚染物として存在する量で存在する。タンタルのような非毒性充填材は、ベースの合金の比較的低い弾性率（約85GPaより低い）が大きく影響されない限り、添加してβ-変態温度を低下させ（βを安定化する）強度を改善することができる。

【0028】注型し放しもしくは粉末冶金法で作製した合金は移植体材料として用いることができるが、任意に825~875℃で機械的に熱間圧延加工をしてもよい。冷却後、約875℃で約20分間再加熱し、次に水で冷却してもよい。合金が熱加工温度から急速に冷却されるならば、上記の再加熱工程はなくてもよい。これらの熱間圧延、冷却、再加熱および冷却の工程によって鋳造合金は、注型し放しもしくは粉末冶金法で製造した

合金よりも粒子が細かい可鍛材料になり、移植体材料として用いるのにより適切なものになる。

【0029】上記の熱間圧延、再加熱および冷却形のこの発明の合金は、弾性率が約60~65GPa、引張り強度が約700GPa、および伸度が約25%である。このような合金は各種の移植体の用途に用いるのに適切であるが、より厳しい耐力移植体の用途に用いられる合金は、低い弾性率（約85GPaより小さい）のみならずより大きな強度をらったものが望ましい。

10 【0030】本願で用いる“高強度”という用語は、少なくとも約620MPaを超える引張強度を有する合金を意味する。適切な合金は1050MPaまで引張強度を有し、好ましくは890~1050MPa、さらに好ましくは895~1000MPaである。

【0031】本願で用いられる“低モジュラス”という用語は、約85GPaより小さいヤング率を意味する。モジュラスは、少なくとも60GPaのモジュラスが適切で、さらに適切なのは65~76GPaであり、好ましくは70~76GPaである。

20 【0032】熱間圧延、再加熱および冷却を行った合金は適切な移植体材料であるが、その特性は、鋳造もしくは冷間加工、またはエージング熱処理もしくはその組合せで改善することができる。エージング処理によって、材料の比較的低い弾性率を保持しながら、強度と硬度を増大し、その伸度を低下させることができる。その処理を変化させて所望の特性を得ることができる。

【0033】チタン合金において、ニオブ（もしくはタンタルを添加する場合はタンタル）は、β-同形相安定剤であるからβ相を安定化する作用がある。これによってβ-相変態温度が低くなり、β変態温度近傍から急速に冷却すると合金の微細構造中により高比率のβ相チタンが存在する。これによって合金が次のエージングで硬化する性質が促進される。

30 【0034】ニオブは、特に、好ましい量の約6~約10原子パーセント（最も好ましいのは約8原子パーセント）、または別の好ましい範囲の約22~32原子パーセントで存在しているときは、チタンと合金を作ると低モジュラスの組成物が得られる。ニオブの濃度がこの範囲からはずれると、弾性率が増大する傾向がある。重量%の用語によれば、チタン-ジルコニウム合金におけるニオブのこれらの好ましい組成物の範囲は、約10~約20重量%と約35~約50重量%に換算される。

【0035】約13重量%のニオブを含有するチタン合金は、約8原子パーセントのニオブを含有するチタン合金に相当する。したがって、Ti-13Nb-13Zr合金は、好ましい低モジュラスのチタン合金組成物であると考えられる。

40 【0036】先に述べたように、タンタルは、ニオブの代わりに用いてβ相を安定化することができるが、ニオブは、弾性率を低下するその効果によって好ましい。ジ

ルコニウムによる置換によって強度を改善することができる。

【0037】ニオブの比率は、所望の低モジュラス特性を得るのに臨界的なものであるが、ジルコニウムの比率は臨界的なものではない。ジルコニウムの比率は、約20重量%より低く保持することが好ましいが、これより高い比率でも使用することができる。

【0038】ジルコニウムは α 相と β 相のチタン合金の両者を安定化することができるが、この発明の合金の変態プロセスを遅らせることによる β 安定剤として、合金中に溶解して作用すると考えられる。ジルコニウムのイオン半径は大きいので(チタンのイオン半径より35%大きい)、合金中のイオン結合力を破壊して、弾性率をいくらか減少させる働きをする。

【0039】 β 相への変態を行うために、合金は約875℃で約20分間加熱することによって処理することができる。 β 変態温度より高い低温も使用できる。また β 相はより短い時間高温に加熱することによって誘発することができる。その臨界因子は、少なくとも β 変態温度(Ti-13Zr-13Nbについては約728℃)より高い温度に、チタン合金を、室温に冷却する前に、チタン合金を β 相に実質的に変換するのに十分な時間加熱することである。この合金の β 相への変換と冷却は、移植体の成形および多孔性金属のコーティングの焼結の前、それを実施中もしくは実質後に、もっとも簡便なときに行えばよい。

【0040】上記のことに基づいて、この発明のある態様の合金のチタンの比率は、50重量%より低くすることができることは明らかである。それにもかかわらず、これらの合金は、明細書と特許請求の範囲で“チタン合金”と呼称する。例えばあるチタン合金は、チタンは35重量%だけであるが、ジルコニウムは20重量%でニオブは45重量%含有している。

【0041】この発明の合金の所望の移植体の形態への切削、鋳造もしくは鍛造は、チタン合金に用いられる通常の方法のいずれかで実施できる。さらに移植体は、粉末合金から、熱と圧力の条件下で移植体の所望の形態の予備成形品に圧縮成形することができた。通常の焼結と熱等圧処理は容易に行うことができる。

【0042】この発明の合金は非毒性のほてつ器具を提供するが、骨、またはほてつ器具をコートするポリエチレンの支持面に対して腐蝕が少ないというような他の理由も好ましいものである。この場合、ほてつ器具の表面は、硬質で、不浸透性のなめらかな平面コーティングを提供する化学的方法もしくはプラズマ蒸着法を用いて無定形のダイヤモンド様炭素コーティング、もしくは窒化チタンもしくは炭化チタンのようなセラミック様コーティングでコートしてもよい。これらのコーティングは、ほてつ器具が例えば、ひざや股の関節のほてつ器具の支持面の場合のように摩耗の条件下におかれる場合特に有

用である。耐摩耗性だけを目的とする場合は、日常行われる市販の表面拡散硬化法、例えば炭化法、窒化法または酸素イオン拡散法を実施してもよい。

【0043】硬質、低摩耗性および不浸透性の生体適合性の無定形ダイヤモンド様炭素コーティングを行う方法は、当該技術分野では公知であり、例えばIon. Tech社の欧州特許願302717-A号、および住友電工社の日本の特開昭59-851号を説明するケミカルアブストラクト43655P、101巻に開示されている。

【0044】この発明の移植体には、純粋のチタンを含有する同じもしくは異なる組成のチタン合金の多孔性ビードもしくはワイヤのコーティングを設けてもよい。このコーティングは移植後に多孔性構造中に骨を増殖させて移植体を患者の骨格構造中で安定化させる。このような多孔性構造は、通常焼結によって移植体の表面に結合される。焼結を行うために、移植体を約1250℃以上に加熱する。チタン合金の機械的特性は、焼結プロセスから生じる顕著な粒子成長などの冶金学的因子によって著しく変化する。加圧下の拡散結合は、例えば900～1000℃の高温下で実施することができる。したがって、焼結して多孔性コーティングを結合させた後、Ti-13Zr-13Nbの移植体は、約875℃(または β -変態温度以上)で20～40分間再加熱し、次いで冷却し、約500℃で約6時間エージングして機械的性質を元に戻すことが好ましい。焼結温度から適切に冷却されたならば、直接にエージングプロセスを行うことができる。

【0045】この発明を、下記の実施例と図面を参照して説明する。

【0046】図1は、多孔性コーティングを有する股関節の概略図である。

【0047】図2は、この発明の合金と、他の材料および骨との機械的特性を比較する棒グラフである。

【0048】図3は、この発明の合金と、他の材料および骨との機械的特性を比較する棒グラフである。

【0049】図4aと図4bは、2つのこの発明の合金に対するエージング硬化の各種の方法の効果を示すグラフである。

【0050】以下の実施例に用いるエージング温度は、必ずしも最適なものではないが、図4aと図4bに示す硬度対エージングの応答に基づいて許容できるものに決定した。

【0051】

【実施例】

実施例1

チタン74重量%、ニオブ13重量%及びジルコニウム13重量%を含有する合金を825～875℃で熱間圧延して厚みが14mmのプレートにした。このプレートを室温に冷却し、ついで875℃に再加熱し、同温度を

20分間保持し、ついで室温に水で冷却した。この合金の β 変態温度は約728℃であると測定された。これに対してTi-6Al-Vの合金では約1000℃であった。これを熱処理し、冷却したTi-Zr-Nb合金は、針状に変態した β -構造を有し、その機械的特質を表1に示す。

【0052】実施例2

熱処理し、冷却した実施例1のTi-Zr-Nb合金を500℃で6時間加熱してエージングした。このエージングした合金の機械的特質を表2に示す。

【0053】実施例3

実施例1の合金試料を約1250℃で図1に示すタイプの多孔性のチタンビードコーティングを焼結して結合させた。ついでビードをコートした合金試料を875℃に再度加熱し、40分間この温度を保持し、ついで水で冷却した。試料6個よりなる1つのグループを500℃、6時間のエージング試験に付した。エージングした試料とエージングしない試料（各3個ずつ）の機械的性質を測定して表3に示す。

【0054】焼結処理が機械的特質、特に延性を有意に変え得るということは注目すべきである。したがって、未焼結の形体での特別の用途に受容できる合金は、多孔性のチタンコーティングを接着させるのに通常用いられる高温焼結処理に従う用途には必ずしも効果的でない。これらの影響を最小にするために、低温拡散接着法が用いられ、 β 変態温度に近い焼結温度が効果的である。別に、予め焼結した多孔性の金属パッドを移植体に仮付け溶接することもできる。

【0055】実施例4

この発明のTi-13Zr-13Nb合金の弾性率、引張強度及び降伏強度を、公知の合金、複合材料及び骨皮質のそれらと比較して図2及び図3に概括する。Al₂O₃及びZrO₂はセラミックを意味し、一方C/PEEKは炭素強化ポリエーテルエーテルケトン複合材料を意味し、C/PSは炭素強化ポリスルホン複合体を意味する。図2及び図3の機械的特質のデータ全部は、この発明の合金に関するデータ以外、文献資料類から得られたものである。この発明の合金のデータは、標準のASTM引張試験法を用いて測定された。この発明のTi-13Zr-13Nb合金は、炭素繊維強化複合材料と弾性率が類似しており、他の金属より骨の弾性率に近い（図2）が、同時に強度は他の金属に匹敵するかまたはそれ以上である（図3）。引張強度は、冷却及びエージングする前に熱間加工または冷間加工（または鍛造）によりさらに大きくすることができる（例えば、約1050MPaまたはそれ以上に）。

【0056】実施例5

別のTi-18Zr-67Nbからなる低弾性率の生体適合性合金の機械的特質を測定した。Ti-18Zr-67Nb試料を焼結して多孔性の金属コーティングを接

着させた。その後、焼結した合金を875℃に再度加熱し、すなわち、 β 変態温度以上に加熱し、ついで水で冷却した。冷却した時の合金の特性を表4に示す。ついでこの試料を450℃で3時間エージングして試験した。これら結果も表4に示す。

【0057】実施例3のTi-13Zr-13Nb合金に比較して、この合金の弾性率はTi-13Zr-13Nb合金ほど低くはないが、Ti-6Al-4Vの弾性率よりも一層低い。さらに、Ti-18Zr-6Nb合金は比較的低い β 変態温度すなわち約760℃を有し、一方Ti-6Al-4V合金は約1000℃である。

【0058】ニオブが最適含量より少ないために、弾性率は上記の実施例程低くはないことは注目すべきである。したがって、ニオブ含量を適切に選択することは、低い弾性率を最適化するのに重要である。しかしジルコニウムの存在は弾性率を受容な低レベルに保持するのを助ける（約85GPaより低くする）。

【0059】実施例6

Ti-13Zr-13NbとTi-18Zr-6Nbに対するエージング条件の効果を研究した。各合金試料を二つに分けて、一方を上記 β 変態温度から水で冷却し（図4a）、他方を空冷した（図4b）後、夫々を500、450、400および350℃で、6時間までエージングし次いで空冷した。その結果を図4aおよび図4bに示す。

【0060】実施例7

図1に示す大腿骨のはてつ器具を、実施例1に記載の合金を鍛造し、切削して製造した。はてつ器具20の幹領域10上に実施例2記載のようにしてチタンビードコーティングを焼結し、その後エージング硬化させた。移植体の引張強度は約875MPaであり、モジュラスは約75GPaであることが見出された。

【0061】実施例8

実施例1に記載の組成を有する合金を鍛造・空冷して、図1に記載の股関節はてつ器具を作った。鍛造時に、生成物を水で冷却し、ついでエージングした。エージングした生成物のモジュラスを測定すると約80GPaであり、引張強度は約1000MPaであった。

【図面の簡単な説明】

【図1】多孔性コーティングを有する股関節幹の概略図である。

【図2】この発明の合金と、他の材料および骨との機械的特性を比較する棒グラフである。

【図3】この発明の合金と、他の材料および骨との機械的特性を比較する棒グラフである。

【図4a】2つのこの発明の合金に対するエージング硬化の各種の方法の効果を示すグラフである。

【図4b】2つのこの発明の合金に対するエージング硬化の各種の方法の効果を示すグラフである。

【符号の説明】

- 10 ほてつ器具の幹領域
20 ほてつ器具

*【表1】

*

熱間圧延温度から水で冷却した時の

Ti-13Zr-13Nbの機械的特質

引張強度	710MPa
降伏強度	476MPa
伸び率	26%
断面縮小率	70%
ヤング率	62GPa
ロックウェルC硬度	18-19

【表2】

水冷したTi-13Zr-13Nbを500℃
で6時間エージングした時の機械的特質

引張強度	917MPa
降伏強度	796MPa
伸び率	13%
断面縮小率	42%
ヤング率	76.6GPa

【表3】

ビードを焼結し、875℃に再加熱し、水で冷却した
Ti-13Zr-13Nb合金のを機械的特質

空冷した時(平均) 500℃で6時間エージングした時

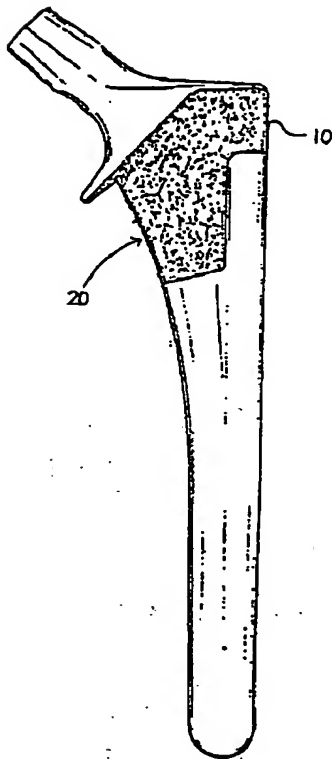
引張強度	664MPa	900MPa
降伏強度	465MPa	795MPa
伸び率	20%	4%
断面縮小率	46%	9%
ヤング率	61.8GPa	74.7GPa

【表4】

15 16
 Ti-18Zr-6Nbを高温焼結処理、875℃に再加熱し、
 水で冷却しエージングしたときの機械的性質

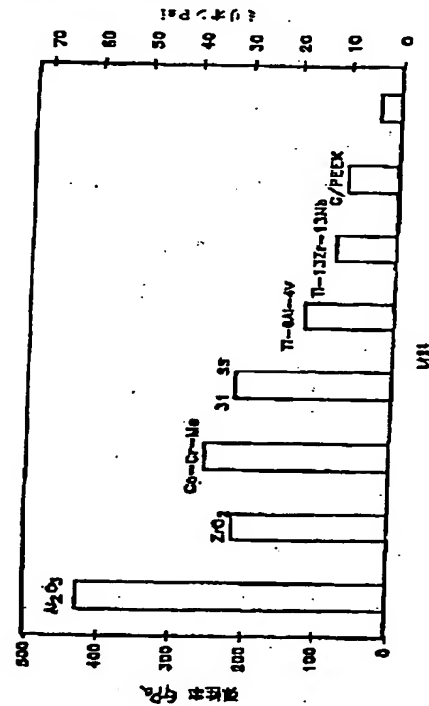
	水冷した時(時間)	450℃で6時間エージングした時
引張強度	807MPa	876MPa
降伏強度	659MPa	733MPa
伸び率	8%	8%
断面縮小率	26%	28%
ヤング率	85.2GPa	86.8GPa

【図1】



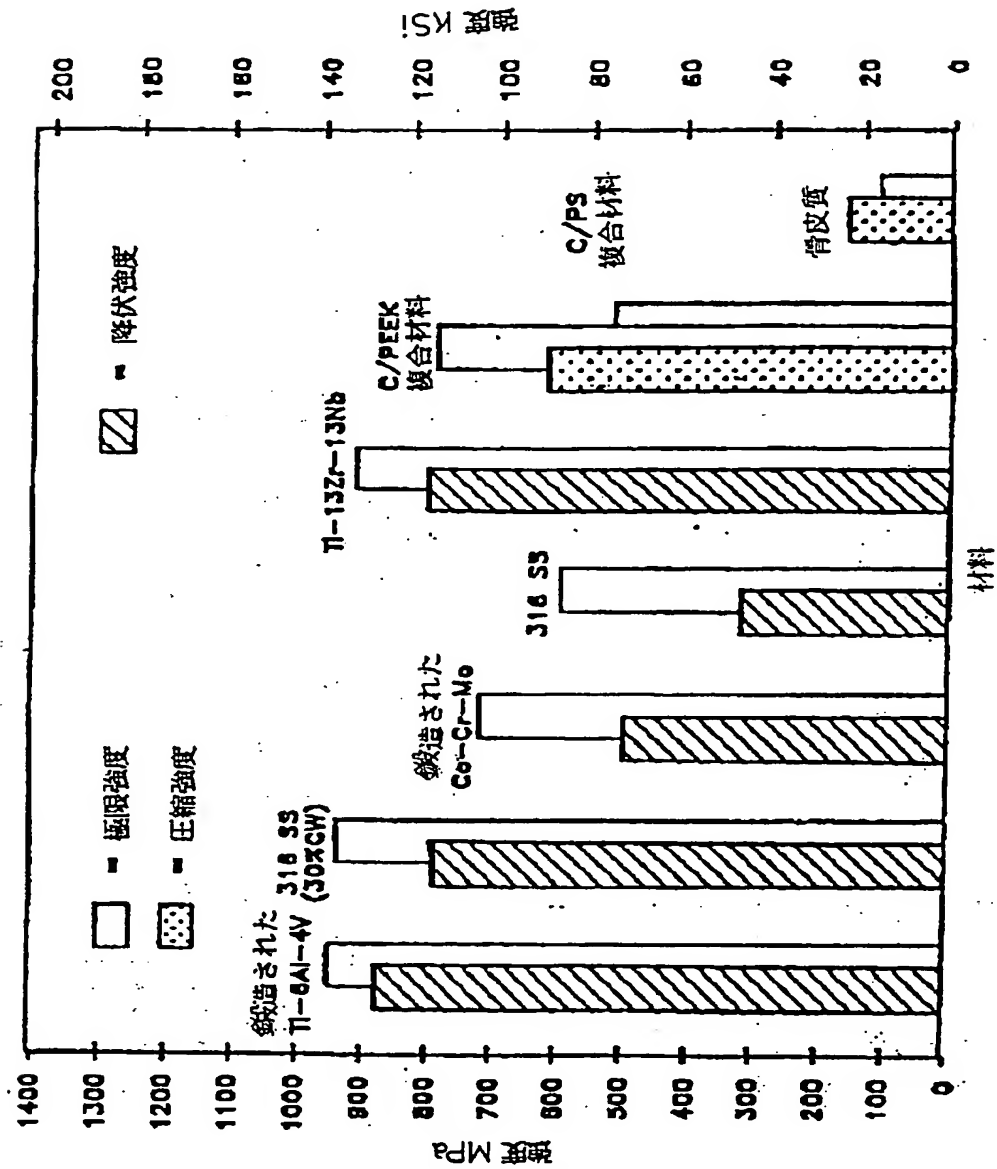
【図2】

Ti-13%Zr-13%Nb合金と
 移植体材料の機械的性質の比較



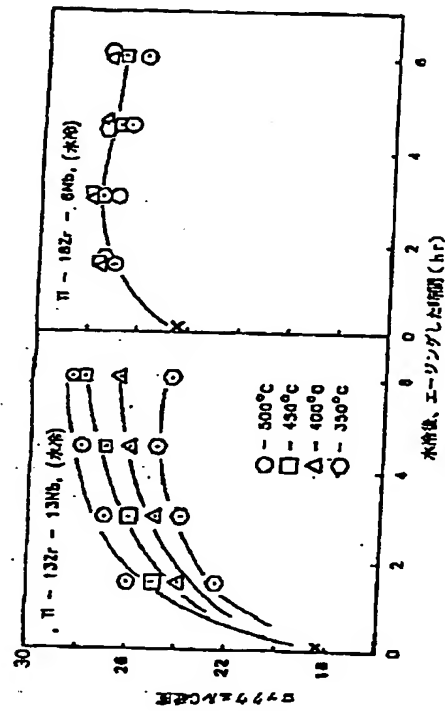
【図3】

Ti-13%Zr-13%Nb合金と
移植体材料の機械的特性の比較



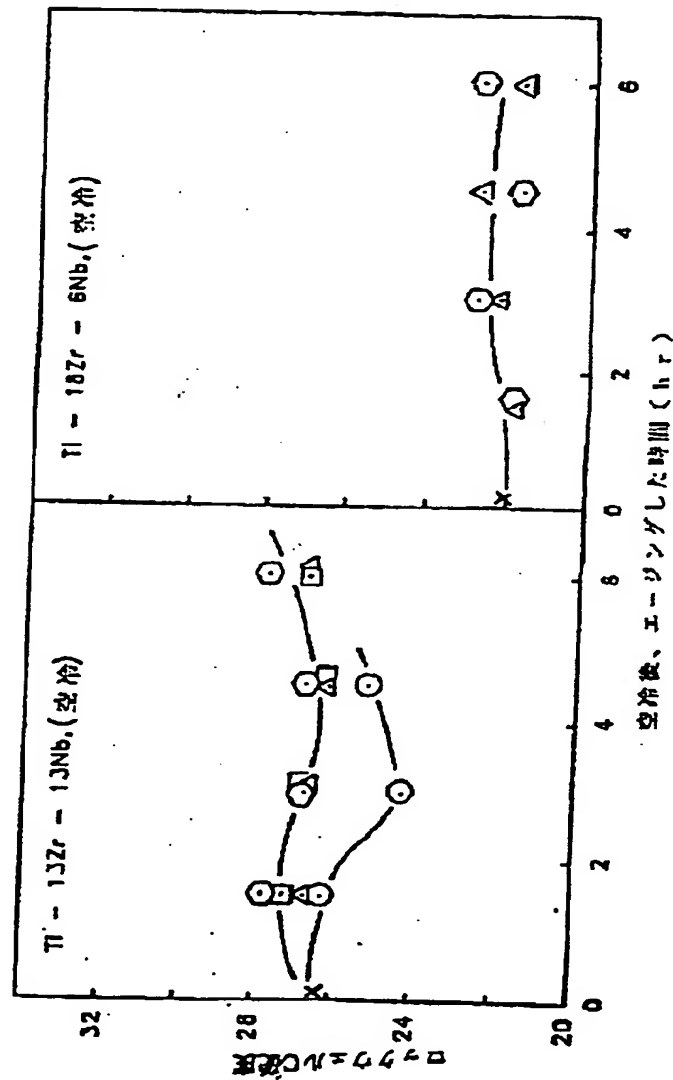
【図4a】

Ti-13Zr-13Nb合金とTi-18Zr-8Nb合金を β 変態温度
以上から水冷した場合の硬度対エージング条件



【図4b】

Ti-13Zr-13Nb合金とTi-18Zr-6Nb合金を β 変態点
以上から空冷した場合の硬度対エージング条件



フロントページの続き

(72)発明者 ボール コバックス
米国、テネシー 38115、メンフィス、エ
ス、メンデンホール ロード 3227